

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-89592

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月20日

C 10 M 173/00

7921-4H※

審査請求 未請求 発明の数 8 (全9頁)

⑮ 発明の名称 水をベースとする潤滑剤組成物および鉄または非鉄金属の鍛造および形成方法

⑯ 特 願 昭62-30427

⑰ 出 願 昭62(1987)2月12日

優先権主張 ⑱ 1986年10月1日 ⑲ 米国(US) ⑳ 914009

㉑ 発 明 者 大 滝 資 郎 東京都大田区山王4-10-5

㉒ 発 明 者 エドモンド ジェーム アメリカ合衆国ミシガン州、ポート ハロン、パイン グ  
ス スタウテンバーグ ロウブ ロード 4141

㉓ 出 願 人 大 滝 資 郎 東京都大田区山王4-10-5

㉔ 出 願 人 エドモンド ジェーム アメリカ合衆国ミシガン州、ポート ハロン、パイン グ  
ス スタウテンバーグ ロウブ ロード 4141

㉕ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水をベースとする潤滑剤組成物および鉄または非鉄金属の鍛造および形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) トリメリット酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物とのポリカルボン酸塩反応生成物で、組成物のpHが約6.5～約10であり、前記反応生成物が他の任意の脂肪族ポリカルボン酸塩4重量部～約10重量部を含有するような前記ポリカルボン酸塩反応生成物約1重量部～約40重量部、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約0.1重量部～約12重量部、

(c) 極圧添加剤0重量部～約35重量部、

(d) 殺生物剤0重量部～約5重量部、

(e) 性能増進材料0重量部～約15重量部および

(f) 水残余量

を含むことを特徴とする、高温金属成形操作に用

いるに適した、水をベースとする潤滑剤組成物。

(2) 前記有機増粘剤が、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アンモニウムカルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カゼイン、アルギネート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) 前記極圧添加剤が二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、雲母、酸化マグネシウム、ホスフエートエステル、硫化脂肪酸、リン酸化植物油、金属石けん、ステアリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリおよびジポリエチレンオキシドホスフエートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれ、

前記極圧添加剤が約0.01重量部～約22重量部の範囲で存在する、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(4) 前記極圧添加剤がホスフエートエステル材料である、特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

(5)(a) 組成物のpHが約6.5～約10であるような、トリメリット酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物とのトリメリット酸塩反応生成物約1重量%～約40重量%、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約0.1重量%～約12重量%、

(c) 極圧添加剤約0.01重量%～約22重量%、

(d) 殺生物剤約0.01重量%～約2重量%、

(e) 性能増進材料約0.01重量%～約10重量%および

(f) 水残余量

を含むことを特徴とする、高温金属成形操作に用いるに適した、水をベースとする潤滑剤組成物。

(6) 前記有機増粘剤が、メチルセル<sup>エチルセル</sup>ロース、カルボキシメチルセルロース、アンモニウムカルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カゼイン、アルギネート、ポ

ニウム、ポリリン酸アルカリ金属、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、安息香酸ナトリウムおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(7) 前記殺生物剤がポリアミノ誘導体、トリアジン誘導体およびこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして

前記殺生物剤が、約0.01重量%～約2重量%の範囲で存在する、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(8) 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(9)(a) 組成物のpHが約6.5～約10であるような、アジピン酸、フマル酸、トリメリット酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれた酸と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物との反応生成物約1重量%～約40重量%、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約0.1重量%～約12重量%、

(c) ホスフエートエステル極圧添加剤0.01重

リメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(7) 前記極圧添加剤が二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、炭母、酸化マグネシウム、ホスフエートエステル、硬化脂肪酸、リン酸化植物油、金属石けん、ステアリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリおよびジポリエチレンオキシドホスフエートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれ、

前記極圧添加剤が約0.01重量%～約22重量%の範囲で存在する、特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(8) 前記極圧添加剤がホスフエートエステル材料である、特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(9) 前記性能増進材料が、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、クイ酸アルカリ金属、ホウ酸アルカリ金属、メタホウ酸アルカリ金属、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、リン酸アンモ

ニウム、ポリリン酸アルカリ金属、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、安息香酸ナトリウムおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(d) 水残余量

を含むことを特徴とする、水をベースとする潤滑剤組成物。

(10)(a) 組成物のpHが約6.5～約10であるような、ポリカルボン酸塩材料とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物との反応生成物約1重量%～約40重量%、

(b) 水分散可能な増粘剤約0.1重量%～約12重量%、

(c) ホスフエートエステル極圧添加剤0.01重量%～約22重量%および

(d) 水残余量

を含むことを特徴とする、高温金属成形操作に用いるのに適した水をベースとする潤滑剤組成物。

(11) 前記ポリカルボン酸塩材料が、トリメリット酸、フマル酸、アジピン酸およびフタル酸からなる群の少なくとも1種から選ばれる、特許請求の範囲第13項に記載の水をベースとする潤滑剤組成物。

(12) 鍛造型を特許請求の範囲第1項に記載の組成

物の有効潤滑量と接触させ、型を閉じて金属を鍛造し、型を開き、次いで鍛造品を取り出すことを特徴とする、鉄または非鉄金属の鍛造方法。

10 工作物を特許請求の範囲第1項に記載の組成物の有効潤滑量と接触させ、型を閉じて金属を鍛造し、型を開き、次いで鍛造品を取り出すことを特徴とする、鉄または非鉄金属の鍛造方法。

11 鍛造型を特許請求の範囲第12項に記載の組成物の有効潤滑量と接触させ、次いで金属を成形することを特徴とする、鉄または非鉄金属の成形方法。

12 成形する金属工作物を特許請求の範囲第12項に記載の組成物の有効潤滑量と接触させ、次いで金属工作物を成形することを特徴とする、鉄または非鉄金属の成形方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

過去数年にわたって、油をベースとする熱間鍛造潤滑剤に関する環境および生態学的問題から、熱間鍛造に利用する一層望ましくかつ加工可能の

明細書、Pattendenらの米国特許第2,898,296号明細書、Campbellらの米国特許第3,985,662号明細書、Farmingtonらの米国特許第

2,349,817号明細書、Murrayらの米国特許第3,929,651号明細書、Teeterらの米国特許第3,507,791号明細書、Ruzzaらの米国特許第3,375,193号明細書、Glassonの米国特許第3,313,729号明細書、Kubieの米国特許第2,921,879号明細書、Hodson Sr.らの米国特許第2,735,864号明細書、Kratzerの米国特許第4,401,579号明細書、Bertellの米国特許第4,454,050号明細書、Bertellの米国特許第4,409,113号明細書、英国特許出願第2,046,298A号明細書、英国特許第

721,255号、同第856,924号および同第995,708号明細書。Bertellの特許第

4,450,050号明細書には、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸）および脂肪族ポリカルボン酸（アジピン酸）の組み合わせを要する潤滑剤組成物が開示されている。Bertellは、このような組み

水をベースとする潤滑組成物が強く要望された。水をベースとする組成物を志向する過去の試みには、グラフアイト、粘土鉱物、酸化鉄および二硫化モリブデンのような材料の使用を伴った。しかしながらこれらの試みは、多くの場合に数多くの理由の何れかで十分に満足なものでなかった。このような理由の1つは、極熱または高温条件を含む実際の運転操作下に鍛造型を適切に潤滑できないことである。他の理由は、組成物の水の存が、関与する金属表面を、しばしば適切に湿潤させないことである。さらに他の理由は、若干の先行の水をベースとする潤滑剤の高温における加工が不適切なことである。従つて、高温において熱間鍛造型のすぐれた潤滑および濡れを提供する、水をベースとする潤滑剤がこの分野において必要であった。

当業界の現状は、下記の引例によつて示される。Jainらの米国特許第3,983,042号明細書、Pattendenらの米国特許第2,937,993号明細書、Pattendenらの米国特許第2,940,930号

明細書、Pattendenらの米国特許第2,898,296号明細書、Campbellらの米国特許第3,985,662号明細書、Farmingtonらの米国特許第

2,349,817号明細書、Murrayらの米国特許第3,929,651号明細書、Teeterらの米国特許第3,507,791号明細書、Ruzzaらの米国特許第3,375,193号明細書、Glassonの米国特許第3,313,729号明細書、Kubieの米国特許第2,921,879号明細書、Hodson Sr.らの米国特許第2,735,864号明細書、Kratzerの米国特許第4,401,579号明細書、Bertellの米国特許第4,454,050号明細書、Bertellの米国特許第4,409,113号明細書、英国特許出願第2,046,298A号明細書、英国特許第

721,255号、同第856,924号および同第995,708号明細書。Bertellの特許第4,450,050号明細書には、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸）および脂肪族ポリカルボン酸（アジピン酸）の組み合わせを要する潤滑剤組成物が開示されている。Bertellは、このような組み

合せ以外の何れかを用いることを教示していない。従つて、本発明の主目的は、高温金属成形操作において潤滑材料として非常に有用な、新しいしかも独特の水をベースとする潤滑剤組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、金属鍛造品表面上の濡れ温度が、同等の固体水準において、熱間金属成形用の先行の水をベースとする潤滑剤組成物より著しく高い、このような組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、金属成形操作の間に少ないプレス荷重を与える新しい水をベースとする潤滑剤組成物を提供することである。

本発明の他の目的、特徴および利点は、後の記載および添付特許請求の範囲から明らかになる。

#### 発明の概要

得られた独特の結果および技術的利点を提供するために本発明がいかに、しかも何故働くかは十分に分からない。本発明の水をベースとする潤滑剤組成物は、熱間鍛造または熱間成形型に適用された場合に、高温においてすぐれた潤滑、濡れおよび性能特性になることが分かった。

当業界は、若干の水をベースとする潤滑剤組成物が、潤滑および濡れ特性を有する熱間鍛造ダイを提供することを認めているが、本発明において、トリメリット酸（ベンゼン1, 2, 4-トリカルボン酸）のアルカリ塩、水分散可能有機増粘剤および残余の水から本質的になる組成物は、これまで得られたものよりも著しく良い結果を示すことが驚くべきことに見いだされた。

本発明の実施において、水をベースとする潤滑剤組成物の潤滑剤成分はその塩形（そのアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物塩である）のトリメリット酸、水分散可能な有機増粘剤、および残余の水である。アルカリ金属水酸化物は一般に水酸化ナトリウムである。

これらの混合物からなる群から選ばれるもののような性能増進剤も使用できる。

本明細書における水をベースとする潤滑剤は、またポリアミノ誘導体、トリアジン誘導体およびこれらの混合物からなる群から選ばれるもののような殺生物剤も含み得る。これらの薬剤は組成物における細菌および菌の生長を防止し、また生物学的分解も防止する。

また、本発明は、本明細書において見いだされしかも開示されている水をベースとする潤滑剤組成物を利用して、熱間金属鍛造および成形方法も包含する。鉄または非鉄金属を、本発明の水をベースとする潤滑剤組成物と接触させ、鍛造型を閉じて、金属を鍛造し、型を開放して鍛造品を取り出す。成形プロセスは鍛造プロセスと実質的に同様の工程からなり、金属を本発明の水をベースとする潤滑剤組成物の有効潤滑量と接触させ、次いで金属を成形する。

#### 発明の詳細な記載

本発明の水をベースとする潤滑剤組成物は、そ

有機増粘剤は、一般にメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カゼイン、アルギネート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。

また、本発明の組成物には、二硫化モリブデン、グラファイト、塩化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、雲母、酸化マグネシウム、ホスフェートエステル、硫化脂肪酸、リン酸化植物油、金属石けん、ステアリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるもののような極圧添加剤も含有できる。

また、組成物には、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ケイ酸アルカリ金属、ホウ酸アルカリ金属、メタホウ酸アルカリ、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アルカリ金属、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、安息香酸ナトリウムおよびこ

の最も基本的用語において潤滑剤成分、有機増粘剤および残余量の水を含む。

水をベースとする潤滑剤組成物の独特の潤滑剤は、トリメリット酸塩の水溶液である。トリメリット酸は、トリメリット酸をその塩形に変換するに一般に十分な量のアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物と組み合わせられる。一般にアルカリ金属水酸化物対トリメリット酸のモル比は約3.2:1～約2.8:1、好ましくは約3:1である。アルカリ金属対トリメリット酸のこの比によつて、本発明の潤滑剤反応生成物が形成される。

トリメリット酸は、本発明の水をベースとする潤滑剤組成物において、約2重量%～約30重量%、好ましくは約5重量%～約20重量%、の水準で、しかも非常に好ましくは約10重量%～約15重量%の水準で用いられる。トリメリット酸は、一般にトリメリット酸無水物の形でアルカリ金属水酸化物に添加される。

本明細書に示される百分率の数字は、特記しない限り、全潤滑剤組成物の重量%である。

本発明の潤滑剤組成物に用いられるアルカリ金属水酸化物は、約2重量%～約30重量%、好ましくは約5重量%～約20重量%、非常に好ましくは約10重量%～約15重量%の水準である。アルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムが好ましい。水酸化ナトリウムは、市販されている粒状形で使用してもよく、あるいは水溶液の形で添加してもよい。

アルカリ金属水酸化物およびトリメリット酸を一糖にして、トリメリット酸塩を形成する。本発明の水をベースとする潤滑剤組成物において用いられるトリメリット酸塩は、全組成物の約1重量%～約40重量%、好ましくは約2重量%～約22重量%の水準であり、最良の結果は全組成物の約10重量%～約20重量%の水準においてである。トリメリット酸塩は本発明の潤滑剤反応生成物を形成し、そして本発明の独特の潤滑および剥離剤である。潤滑剤反応生成物は、 $\text{pH}$ 約6.5～10、好ましくは約7～10を有し、しかも最良の結果は約7～8の水準においてである。

量%、好ましくは約0.01重量%～約22重量%の水準であり、そして非常に好ましくは約1重量%～約16重量%の水準においてである。極圧添加剤は、極度に高い圧力条件下において鍛造を増進させる。極圧添加剤は、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、雲母、酸化マグネシウム、硫化脂肪酸、リン硫化植物油、金属石けん、ステアリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリ、ホスフエートエステル類（例えばゼネラル・アニリン・アンド・フィルムから得られる、モノポリエチレンオキシドフエニルエーテルホスフエートとジポリエチレンオキシドフエニルエーテルホスフエートの40:60比混合物である QAFAC LP700）およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、極圧添加剤は、グラファイト、二硫化モリブデンおよびホスフエートエステルからなる群から選ばれ、そして約0.01重量%～約22重量%の水準で使用され、非常に好ましくは約1重量%～約16重量%の水準で用いられる。

本発明の組成物において用いられる有機増粘剤は、約0.1重量%<sup>(1)</sup>～約12重量%、好ましくは約0.2重量%～約5重量%の水準であり、しかも非常に好ましくは約0.5重量%～約2重量%の水準においてである。本発明の有機増粘剤はメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アンモニウムカルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロースおよびこれらの混合物のような変性セルロースからなる群から選ばれる。本発明において使用できる他の有機増粘剤は、カゼイン、アルギネート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。増粘剤は、他成分の安定化を助長し、そして型および（または）工作物の表面上の潤滑剤組成物の接着および濡れの増進を助長する。

本発明の水をベースとする潤滑剤組成物において用いられる極圧添加剤は、0重量%～約35重

本発明においてなされた発見の他の面は、ホスフエートエステルが極圧添加剤として使用された場合に、本明細書における潤滑剤組成物に対して、さらに著しく改良された結果を与えることである。本明細書において使用するに適したホスフエートエステルは、下記の化学物質の商品名 LP-700、GF-361、LB-700 および RM-510（前記に識別されたホスフエートエステル材料は各ゼネラル・アニリン・アンド・フィルム・コーポレーションから入手できる）および Ida-Sol W-305（アイディアズ・インコーポレーテッドから入手できる）によつて識別される。

本明細書における組成物において使用するホスフエートエステル材料は、一般に下記の性質を有しなければならない：

比 重 (25℃)	約 1.0～1.7
酸 価	約 30～200
リ ン (最大%)	約 1～16

本発明の水をベースとする潤滑剤組成物に用いられる性能増進剤は、0重量%～約15重量%、

好ましくは約0.01重量%～約10重量%の水準で、しかも非常に好ましくは約1重量%～約5重量%の水準にある。性能増進剤は、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ケイ酸アルカリ金属、可溶性ホウ酸アルカリ金属、メタホウ酸アルカリ、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アルカリ金属、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、安息香酸ナトリウムおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる。性能増進剤は、組成物のフィルム形成、絶縁、耐高温性および表面濡れまたは冷却を促進する。

本発明の水をベースとする潤滑剤組成物に用いられる殺生物剤は、0重量%～約5重量%、好ましくは約0.01重量%～約2重量%の水準にありそして非常に好ましくは約0.05重量%～約1重量%の水準にある。殺生物剤あるいは防腐剤は、ポリアミノ誘導体、トリアジン誘導体およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。

本明細書に述べるように、有機増粘剤、極圧添

くとも約1100°F～1300°Fおよび銅片について約1300°F～2300°F（一般に1800°F～2000°F）である同様のプロセスにおいて使用できる。平均型温度は、約600°Fであるがしかしながら型温度は約250°F～900°Fに変わり得る。

本発明の潤滑剤組成物の好ましい適用方法は、組成物を型の表面にスプレーするか、あるいは工作物上に直接スプレーすることによるが、しかしながら塗布、浸漬なども使用できる。

水をベースとする潤滑剤組成物は、一般に水の存在下にトリメリット酸をアルカリ金属水酸化物と混合し、次いでトリメリット酸塩を形成することによって形成される。

本発明の利益および利点をさらに具体的に説明するために、下記の特別の例を提供する。例は、例示的目的のために与えられ、しかも特許請求の範囲に示された本発明の範囲の限定であるとは意図されないことが理解されよう。

例1 この例においては、50%水酸化ナトリ

ウムおよびトリメリット酸無水物の化学量論量を開放容器において反応させて、トリメリット酸三ナトリウムの水溶液を得た。

本発明の水性潤滑剤組成物は、通常濃厚物形で供給される。潤滑剤組成物は、若干の困難な熱間鍛造操作に対しては濃厚物形で使用できる。他の多少困難でない熱間鍛造においては、濃厚潤滑剤は、水をもつて希釈されて特別の鍛造の要求を満たすことができる。希釈量は、特別の工作物についての鍛造プレスの実際の操作によつて決定できる。満足な鍛造は、1:1～1:50（本発明の濃厚潤滑剤組成物対水の容量比）の希釈比までで行われる。

組成物のpHは、約6.5～約10、好ましくは約7～約10、最も好ましくは約7～約8の広い範囲に保たなければならない。

本発明の水をベースとする潤滑剤組成物は、熱間鍛造プロセスおよび引き抜き、プレス成形、押出し、線引きのような他の金属成形操作および工作物の温度が一般にアルミニウム片について少な

くとも約1100°F～1300°Fおよび銅片について約1300°F～2300°F（一般に1800°F～2000°F）である同様のプロセスにおいて使用できる。平均型温度は、約600°Fであるがしかしながら型温度は約250°F～900°Fに変わり得る。

次いで前記溶液を、合成フレーク-グラファイト、適切なセルロース系変性剤および性能増進剤としてのシリケートと共に小形ボールミルに入れた。次に、このブレンドを合計16時間摩砕し、次いで取り出した。

水の適量を加えて、最終固形分を30%に調節した。結果は、72°Fにおけるブルックフィールド粘度2000 cpsを有する安定な注入可能流体生成物であつた。

組成物の配合は、下記のとおりであつた：

成 分	重量%
トリメリット酸無水物	7.94
水酸化ナトリウム	5.41
水	51.65
	65.00
グラファイト（電気炉、200メツシュ 99%通過）	9.00

カルボキシメチルセルロース	1.50
〔7Mグレード(ハーキュリーズ)0.8%〕	
〔7Lグレード(ハーキュリーズ)0.7%〕	
水	23.50
ケイ酸ナトリウム	1.00
〔X-ブランド、フィラデルフィア・	
クォーツ・カンパニー(Phil.Quartz Co.)〕	
	35.00
	100.00

前記組成物は、銅ケーシングの熱間引き抜き(砲弾)の苛酷な操作において用いられた。この試験の実施の準備において、水2重量部を前記組成物1重量部に加え、次いでブレンドした。潤滑剤を、良好な濡れで、熱ボンチまたはラムにスプレー塗布したプレスは潤滑不良を示す軋みの徴候なく、良く作動した。操作を続けると共にボンチが一層熱くなるにつれて、潤滑剤は最小のスプレーで非常に良好な被覆を形成し続けた。

試験パラメーターは下記の通りであつた：

1. ラムは、ピレットと約11秒接触した。

生じた。

この溶液に、適切な殺生物防腐剤および着色剤の少量を加えた。最終生成物は、pH 9.0および72°Fにおけるブルックフィールド粘度1500 cpsを有する透明、明澄な緑色溶液であつた。

組成物の配合は、下記の通りであつた：

成 分	重量%
トリメリット酸無水物	11.00
水酸化ナトリウム(50%) - カ性ソーダー	15.00
ヒドロキシエチルセルロース	0.90
〔ナトロゾル(Natrosol)250HRO.5%〕	
〔ナトロゾル(Natrosol)250MRO.4%〕	
殺生物剤〔トリアジン(Triadine)10-オーリ ン・ケミカル・カンパニー〕	0.20
水	72.89
緑色染料	0.01
	100.00

前記の組成物を、機械プレス上で粉末金属プレフォームの熱間鍛造の試験において用いた。試験部品は、巡航制御を有する車両に使用するに適し

2. 代表的冷却水塗布は、ラム上で約15秒～17秒であつた。

3. 潤滑剤のスプレー時間は、8秒～11秒で変化させた。(通常、先行製造の潤滑剤ではスプレー時間20秒までを要した)。

1シフトは前記の2:1(水:潤滑剤)希釈で行つた。試験は、さらに希釈3:1をもつて第2シフトの間続けられた。プレス荷重を監視するためにプレス上に装着されたロードセルは、さらに低いプレス荷重を示した。

**例2** この例においては、ヒドロキシエチルセルロースの適切なグレードを水に徐々に溶解して、ブルックフィールド粘度1500 cps～2000 cpsを有する粘質物を得た。次いで、50%水酸化ナトリウムのあらかじめ秤量された量を、激しく撹拌しながら溶液に加えた。

次いで、トリメリット酸無水物の化学量論量を、撹拌しながら反応溶液に徐々に滴分けして入れた。従つて、反応はトリメリット酸三ナトリウムすなわちトリメリット酸の三ナトリウム塩の明澄な溶液を

た伝動装置であつた。組成物を4:1(水:潤滑剤)に希釈し、次いでスプレー塗布した。約500個の試験部品を、潤滑剤の不良なく製作した。

試験パラメーターは下記の通りであつた：

1. 鍛造前のプレフォーム温度は、1750°Fであり、しかもデルタフォージ(Deltaforge) 81(グラフアイト水性分散鍛造潤滑剤)を用いて被覆し、次にグライダグ(Glydag) Bを上塗して脱炭を防止し、そして追加の潤滑を与えた。

2. 型温度は300°F～400°Fで操作した。

**例3** この試験においては、水酸化ナトリウムの50%溶液をトリメリット酸無水物の化学量論量とブレンドしてトリメリット酸三ナトリウム(ベンゼン1, 2, 4-トリカルボン酸の三ナトリウム塩)および水を生じた。

次いで、ヒドロキシエチルセルロース変性剤を適切な殺生物防腐剤および着色剤と共に加えた。

得られた生成物は、pH約8を有する透明な青色溶液であつた。

組成物の配合は、下記の通りであつた：

成 分	重量%
トリメリット酸(無水物)	10.70
水酸化ナトリウム	6.67
ヒドロキシエチルセルロース	1.24
殺生物剤〔グロタン(Grotan)BK- (Lehn & Fink Co.)〕	0.17
青色染料	0.01
水	81.22
	100.00

前記の潤滑剤を9：1(水：潤滑剤)で希釈した。ブレンドを、歯車の熱間鍛造に用いる1600トン油圧鍛造プレス上の下部型にスプレー塗布することによつて、このブレンドを試験した。型の温度は446°F～482°Fであつた。試験ピレットは、重量1.4kgのS45C鋼であつた。プレスサイクルは毎分20であつた。本発明の潤滑剤は、Kratzerの米国特許第4,401,579号明細書に開示された型のフマル酸ナトリウムをベースとする潤滑剤と比較して一層良好な潤滑性および型寿命の増大を示した。

前記の組成物を、機械プレス上のピレット金属の熱間成形試験において用いた。試験部品はクラッチピストンであつた。組成物を10：1(水：潤滑剤)で希釈し、次いでスプレー塗布した。円形線が成形された部品の底に現われ、不十分な潤滑を示した。

試験パラメーターは下記のとおりであつた：

1. 成形前のピレット(材料：S35C、重量：670g、形状：直径44mmの棒、長さ56mm)温度は、1000°C(1832°F)であつた。
2. 型温度は、120°C～220°C(248°F～428°F)で操作した。成形前に、型に前記組成物をスプレーした。

例5 0.8%の量のグラフアイトを例4の組成物に加え、次いで比10：1(水：潤滑剤)に希釈した。試験クラッチピストンの成形を続けた。紙やすりをもつて研磨された使用済みダイを用いても、潤滑剤の明らかな不良なく、約2,000個の試験部品を製作した。試験パラメーターは例4に

命の増大30%を示した。

例4 この例においては、50%水酸化ナトリウムおよびトリメリット酸無水物の化学量論量を、開放容器において反応させて、トリメリット酸三ナトリウムの水溶液を得た。

この溶液に、有機増粘剤、適切な殺生物<sup>(剤)</sup>防腐剤および着色剤の少量を加えた。最終生成物は、透明、明澄な青色溶液であり、pHは約6.5～7に調節された。

組成物の配合は、下記の通りであつた：

成 分	重量%
ウォータープルー2G	0.005
ナトラソル(Natrasol)HHR	0.5
ナトラソル(Natrasol)MR	0.5
NaOH(50%)	15.35
トリメリット酸無水物	12.5
グロタン(Lehn & Fink Co.) - 殺生物剤	0.17
水	71.
	100.025

おけると同様であつた。

例6 4重量%のホスフエートエステル(GAFAC LP700)を例4の組成物に加え、次いで比13：1(水：潤滑剤)に希釈した。試験クラッチピストンの成形を続けた。紙やすりをもつて研磨された使用済みダイを用いても、潤滑剤の不良なく約2,000個の試験部品を成形した。試験パラメーターは例4におけると同様であつた。

例7 例4の組成物を、機械プレス上のピレット金属の熱間鍛造に用いた。試験部品はモーターサイクル用クランクであつた。組成物を、10：1(水：潤滑剤)で希釈し、次いでスプレー塗布した。潤滑剤の明らかな不良なく、約8,500個の試験部品を成形した。

試験パラメーターは下記のとおりであつた：

1. 鍛造前のピレット(材料：S48C鋼、形状：直径36mmの棒、長さ75mm)温度は1000°C(1832°F)であつた。
2. 型温度は360°C～420°C(680°F～788°F)で操作した。鍛造前に、型に前記



組成物をスプレーした。

下記の例には、組成物の配合を表形式で示す。

成 分	重 量 部				
	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12
ウォーターブール 2 G	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
ナトラゾル HHR	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ナトラゾル MR	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NaOH (50%)	15.35	15.35	15.35	15.35	15.35
トリメリト酸無水物	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
ホスフエートエステル (GF-361)	4.0	-	-	2.0	-
ホスフエートエステル (LE-700)	-	4.2	-	-	1.8
ホスフエートエステル (RM-510)	-	-	3.0	-	-
グロタン (Lehn & Fink Co.)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
水	71.	71.	71.	71.	71.

本明細書における本発明は、またトリメリト酸塩を有機増粘剤と組み合わせて用いる場合、塩反応生成物に存在する任意の他の脂肪族ポリカルボン酸塩 4 重量部未満であるべきであることを包含する。

本発明のさらに他の独特の面は、ホスフエートエステル材料の包含によつて、ポリカルボン酸塩材料、水分散可能増粘剤、ホスフエートエステル極圧添加剤および水の本発明の組成物が与えられ、優れた総合的技術的利点を有する潤滑剤組成物が得られるという発見である。この後者の場合のポリカルボン酸塩材料は、トリメリト酸、フマル酸、アジピン酸およびフタル酸の群から選ぶことができるが、好ましくはトリメリト酸である。

開示された本発明の好ましい実施態様は、前記の目的を達成するように十分計算されることは明らかであるが、本発明は添付特許請求の範囲の適切な範囲または公正な意味から逸脱することなく、修正、変形および変化を受けることが分かる。

代理人 浅 村 皓

第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 173/00  
105:30)  
C 10 N 10:02  
10:04  
30:02  
30:06  
30:16  
40:24

7921-4H  
8217-4H  
8217-4H  
8217-4H  
8217-4H  
8217-4H  
8217-4H  
Z-8217-4H

昭 63. 11. 1 発行

手 続 補 正 書

昭和63年 6月 30日

特許庁長官殿

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 30427 号(特開 昭 63- 89592 号, 昭和 63 年 4 月 20 日 発行 公開特許公報 63- 896 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C10M173/00 //( C10M173/00 105:30 ) C10N 10:02 10:04 30:02 30:06 30:16 40:24		7921-4H 7921-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 2-8217-4H

1. 事件の表示

昭和62 年特許願第 30427 号

2. 発明の名称

水をベースとする潤滑剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所  
氏名  
(名称)

大 滝 貴 郎

(ほか1名)

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング 381  
電話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
(6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日  
減少

6. 補正により増加する発明の数 7

7. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄  
特許請求の範囲の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に審査請求書を提出してあります。

(1) 発明の名称を下記のとおりに訂正する。

「水をベースとする潤滑剤組成物」

(2) 特許請求の範囲を別紙のとおりに訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1)(a) ポリカルボン酸とアルカリ金属またはアル

カリ土類金属水酸化物とのポリカルボン酸塩  
反応生成物で、組成物のpHが約6.5～約10  
であるような前記ポリカルボン酸塩反応生成  
物約1重量%～約40重量%、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約0.1重量%～約  
12重量%、

(c) 極圧添加剤0重量%～約35重量%、

(d) 殺生物剤0重量%～約5重量%、

(e) 性能増進材料0重量%～約15重量%およ  
び

(f) 水残余量

を含むことを特徴とする、水をベースとする潤滑  
剤組成物。

(2)(a) トリメリト酸とアルカリ金属またはアルカ

リ土類金属水酸化物とのポリカルボン酸塩反  
応生成物で、組成物のpHが約6.5～約10で  
あり、前記反応生成物が他の任意の脂肪族ポ  
リカルボン酸塩4%未満を含有するような前

記ポリカルボン酸塩反応生成物約 1 重量%～約 4 0 重量%、

- (b) 水分散可能な有機増粘剤約 0.1 重量%～約 1 2 重量%、
- (c) 極圧添加剤 0 重量%～約 3 5 重量%、
- (d) 殺生物剤 0 重量%～約 5 重量%、
- (e) 性能増進材料 0 重量%～約 1 5 重量%および

(f) 水残余量

を含む、高温金属成形操作に用いるに適した、水をベースとする潤滑剤組成物である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(3) 前記有機増粘剤が、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アンモニウムカルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カゼイン、アルギネート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ば

- (d) 殺生物剤約 0.0 1 重量%～約 2 重量%、
- (e) 性能増進材料約 0.0 1 重量%～約 1 0 重量%および

(f) 水残余量

を含む、高温金属成形操作に用いるに適した、水をベースとする潤滑剤組成物である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(7) 前記有機増粘剤が、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アンモニウムカルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カゼイン、アルギネート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、アラビアゴム、多糖類およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

(8) 前記極圧添加剤が二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、雲母、酸化マグネシウム、ホスフエートエステル、硫化脂肪酸、リン酸化植物油、金属石けん、ステ

れる、特許請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

(4) 前記極圧添加剤が二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、タルク、炭酸カルシウム、雲母、酸化マグネシウム、ホスフエートエステル、硫化脂肪酸、リン酸化植物油、金属石けん、ステアリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリおよびジポリエチレンオキシドホスフエートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれ、

前記極圧添加剤が約 0.0 1 重量%～約 2 2 重量%の範囲で存在する、特許請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

(5) 前記極圧添加剤がホスフエートエステル材料である、特許請求の範囲第 4 項に記載の組成物。

(6)(a) 組成物の pH が約 6.5 ～約 1 0 であるような、トリメリット酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物とのトリメリット酸塩反応生成物約 1 重量%～約 4 0 重量%、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約 0.1 重量%～約 1 2 重量%、

(c) 極圧添加剤約 0.0 1 重量%～約 2 2 重量%、

アリン酸アルカリ、オレイン酸アルカリおよびジポリエチレンオキシドホスフエートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれ、

前記極圧添加剤が約 0.0 1 重量%～約 2 2 重量%の範囲で存在する、特許請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

(9) 前記極圧添加剤がホスフエートエステル材料である、特許請求の範囲第 6 項に記載の組成物。

(10) 前記性能増進材料が、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ケイ酸アルカリ金属、ホウ酸アルカリ金属、メタホウ酸アルカリ金属、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属フッ化物、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アルカリ金属、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、安息香酸ナトリウムおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

(11) 前記殺生物剤がポリアミノ誘導体、トリアジン誘導体およびこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして

前記殺生物剤が、約 0.0 1 重量%～約 2 重量%

の範囲で存在する、特許請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

12 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである、特許請求の範囲第 2 項に記載の組成物。

13 (a) 組成物の pH が約 6.5 ～ 約 10 であるような、

アジピン酸、フマル酸、トリメリット酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれた酸と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物との反応生成物約 1 重量% ～ 約 40 重量%、

(b) 水分散可能な有機増粘剤約 0.1 重量% ～ 約 12 重量%、

(c) ホスフェートエステル極圧添加剤 0.01 重量% ～ 約 22 重量% および

(d) 水残余量

を含む、水をベースとする潤滑剤組成物である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

14 (a) 組成物の pH が約 6.5 ～ 約 10 であるような、

ポリカルボン酸塩材料とアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物との反応生成物約 1 重量% ～ 約 40 重量%、

(b) 水分散可能な増粘剤約 0.1 重量% ～ 約 12 重量%、

(c) ホスフェートエステル極圧添加剤 0.01 重量% ～ 約 22 重量% および

(d) 水残余量

を含む、高温金属成形操作に用いるのに適した水をベースとする潤滑剤組成物である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

15 前記ポリカルボン酸塩材料が、トリメリット酸、フマル酸、アジピン酸およびフタル酸からなる群の少なくとも 1 種から選ばれる、特許請求の範囲第 14 項に記載の水をベースとする潤滑剤組成物。